Über

einige Selenderivate von Phenolestern und Ketonen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

FRANZ KUNCKELL

aus

HEILIGENSTADT.

HEILIGENSTADT
BRUNN'SCHE BUCHDRUCKEREI
1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0042

Seiner guten Mutter

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Referent: Professor Dr. **A. Michaelis.**

Allgemeiner Teil.

Organische Selenverbindungen sind erst etwa 20 Jahre nach der Entdeckung des Selens dargestellt worden.

*Löwig**) erhielt im Jahre 1836 die erste derselben, das Selenaethyl $Se(C_2H_5)_2$, welches er durch Einwirken von Selenkalium auf Oxalsäureester darstellte.

$$K_2Se + C_2O_2(OC_2H_5)_2 = (COOK)_2 + Se(C_2H_5)_2.$$

Einige Jahre später erhielt *Joy***) dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Selenkalium auf aethylschwefelsaures Kali. Zugleich erkannte derselbe, dass das Selenaethyl durch Salpetersäure in salpetersaures Selenaethyloxyd übergeführt wird, aus dessen Lösung auf Zusatz von Halogenwasserstoffsäuren, die Hologenderivate des Selenaethyls, das Selenaethylchlorür $Cl_2Se(C_2H_5)_2$ oder Selenaethylbromür $Br_2Se(C_2H_5)_2$ ausfallen. Die Halogenverbindungen führte derselbe mittelst Ammoniak in Selenaethyl-Oxyhalogenverbindungen über, wie zum Beispiel $(C_2H_5)_2SeO + (C_2H_5)_2SeCl_2$ be-

---

*) Annalen 37. 552.

**) Annalen 86. 35—39.

ziehungsweise $[(C_2H_5)_2Se]_2\ OCl_2$, das Selenaethyl-Oxychlorür.

Wöhler und *Siemens**) erhielten das Selenmercaptan — $C_2H_5\ SeH$ — aus Kaliumselenhydrat und aethylschwefelsaurem Calcium.

Später zeigten *Wöhler* und *Dean***) dass sich bei der Einwirkung von methylschwefelsaurem Baryt und Selenkalium neben Selenmethyl $Se\ (CH_3)_2$, Diselenmethyl $Se_2\ (CH_3)_2$ bildet und dass das Selenmethyl durch Salpetersäure in kein Oxyd übergeht.

*Rathke****) nahm die Untersuchungen *Wöhlers* wieder auf und erhielt mittelst zweifach Selenkaliums und aetherschwefelsaurem Kali das Aethyldiselenid $Se_2\ (C_2H_5)_2$; ebenso das Methyldiselenid $Se_2\ (CH_3)_2$. Diese Diselenide konnten mit Salpetersäure und Salzsäure in Verbindungen von aethylseleniger Säure mit Salzsäure übergeführt werden wie z. B. $C_2H_5\ SeO\ .\ OH\ .\ HCl$.

*Jakson*****) stellte, abweichend von dem bekannten Verfahren, das Selenmethyl aus Phosphorpentaselenid und methylschwefelsaurem Kali her und erhielt die Halogenderivate, das Methylselenid-Chlorid $Cl_2Se\ (CH_3)_2$, ebenso das Bromid und Jodid. Bei der Oxydation des Selenmethyls durch Salpetersäure entstand ein Produkt, welches nach *Rathke* ent-

---

*) Annalen 61. 360.
**) Annalen 97. 5—7.
***) Annalen 152. 211.
****) Annalen 179. 2.

weder die Zusammensetzung $(CH_3)_2\,Se\,(NO_3)_2\,.\,SeO\,(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2\,SeNO_3\,.\,OH$ besitzt. Ein Trimethylselenjodid $JSe(CH_3)_3$ erhielt genannter Forscher aus Benzyldiselenid und Jodmethyl.

Eine ähnliche Verbindung, welche den von Oefele in der Schwefelreihe erhaltenen entspricht, stellte *von Pieverling**) her. Es gelang ihm aequimolekulare Mengen Aethyljodid und Diaethylselenid zu einem Triaethylselenjodid $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!\!Se\!<\!\!J\,C_2H_5$ zu vereinigen, aus dem sich durch feuchtes Silberoxyd das Triaethylselenoniumhydroxyd $OH\,.\,Se(C_2H_5)_3$ herstellen liess.

*Proskauer***) studierte die Einwirkung von Selencyankalium auf Aethylenbromid und Dijodmethan und gelangte so zu dem Aethylenselencyanid $C_2H_4(SeCN)_2$ und dem Methylenselencyanid $CH_2(SeCN)_2$

Schulze und *Ulrich****) erhielten aus chloressigsaurem Ammoniak und Ammoniumselenid $((NH_4)_2Se)$ das Amoniumsalz der Selendiglycolsäure $= Se\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\,.\,COONH_4\\CH_2\,.\,COONH_4\end{matrix}$

Ein Aldehyd der Selenreihe, der Selenoisovaleraldehyd $C_5H_{10}Se$, wurde von *Schröder* (Berichte IV. 402) erhalten.

Das selenxanthogensaure Kali $C\!\!<\!\!\begin{matrix}=Se\\-SeK\end{matrix}\!\!>\!\!OC_2H_5$ erhielt *Rathke* durch Wechselwirkung von alko-

---

*) Annalen 185. 333.

**) Berichte der deutsch. chem. Ges. 7. 1281.

***) „ „ „ „ „ 8. 773.

holischem Kali und Selenkohlenstoff, den er nur in sehr geringer Menge aus Chlorkohlenstoff und Selenwasserstoff erhalten hatte.

Gabriel konstatierte, dass sich Diamido-Di-Aethyl- und -Propyl-Disulfid durch Selencyankalium leicht in die betreffenden Diselenidverbindungen überführen lassen.

Nach Vorschrift von *Gabriel**) stellte *Coblentz* das Diselen-Aethyl- und -Propylamin und einige Derivate derselben her.

*Carara***) gelang es, ein Molekül Bromessigsäure direkt an ein Molekül Aethylselenid anzulagern, indem er eine Verbindung $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!Se\!<\!\begin{matrix}Br\\CH_2COOH\end{matrix}$ erhielt, die durch feuchtes Silberoxyd in das Hydroxyl übergeht.

Michaelis und *Landmann****) erhielten sowohl bei der Einwirkung von Selenoxychlorid auf Natriumaethylat, als auch von Jodäethyl auf selenigsaures Silber, eine farblose dickflüssige Substanz, das Aethoxylselenylchlorid $Se{=}O{-}\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix}$ und den Selenigsäure-Aethylester $Se{=}O{-}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$

Durch diese beiden Reaktionen ist die Konstitution der selenigen Säure, als symmetrische $(Se{=}O{-}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix})$ *Säure sichergestellt.*

---

*) Berichte der deutsch. chem. Ges. 24. 2131.
**) Chemisches Centralblatt 94. 2. 416.
***) Annalen 241. 150.

Die Acthylselensäure $C_2H_5OSeO_2$. OH stellte *Fabian**) als sehr unbeständige Substanz aus Alkohol und Selensäure her.

*A. Verneuil***) gewann den Selenharnstoff $CSe^{NH_2}_{NH_2}$ durch Reaktion von Cyanamid mit Selenwasserstoff:

$CNNH_2 + H_2Se = CSe^{NH_2}_{NH_2}$ und stellte eine Reihe von Derivaten desselben dar.

Nachdem *Stolte****) das Methylselencyanid CH_3SeCN aus Jodmethyl und Selencyankalium gewonnen hatte, versuchte er die Selencyanursäure aus Cyanurchlorid und Natriumselenid herzustellen. Er erhielt dieselbe jedoch nicht rein, dagegen konnte aus der unreinen Säure durch Jodmethyl der reine Selencyanursäuremethylaether erhalten werden.

Die erste ringförmige Selenverbindung das Selenoxen $CH = C(CH_3) - Se - C(CH_3) = CH$ fand *Paal*****) durch Erhitzen von Acetonylaceton mit Phosphorpentaselenid.

Weitere ringförmige Verbindungen erhielt *G. Hofmann******) bei dem Studium der Einwirkung von Chloraceton auf Selenverbindungen. Bei dem

---

*) Annalen Suppl. 1. 244.
**) Bull. Par. 41. 599.
***) Berichte der deutsch. chem. Ges. 19. 1577.
****) „ „ „ „ „ 18. 2255.
*****) Annalen 250. 295.

Einwirken von Chloraceton auf Selencyankalium entstand das Selencyanaceton:

$$CH_3\,CO\,CH_2\,Cl + K\,Se\,CN = K\,Cl + CH_3\,CO\,CH_2\,Se\,CN,$$

ebenso erhielt er das

Selencyanacetophenon $C_6H_5 . CO . CH_2SeCN$

und den Selencyanacet-

essigester $CH_3 . CO . \underset{\displaystyle SeCN}{\underset{|}{CH}} . COOC_2H_5$

Die Überführung der Selencyanketone in die isomeren Oxyselenazole gelang nicht. Durch Wechselwirkung von Selencyankalium und Chloressigsäure erhielt *Hofmann* Selencyanessigsäure:

$$CH_2ClCOOH + KSeCN = KCl + \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH_2}} . SeCN$$

Eine Anzahl ringförmiger Verbindungen ergab die Einwirkung von Selenharnstoff auf Halogenketone und einige andere Chlorderivate. Die Umsetzung giebt *Hofmann* in folgender Gleichung:

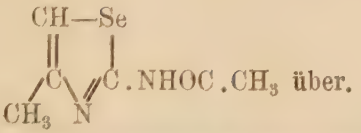
$$\begin{array}{l} x - CH.Cl \\ \quad\;\; | \\ \quad /CO \\ \quad x \end{array} + \begin{array}{l} HSe \\ \quad\;\; | \\ \quad //C.NH_2 \\ \quad HN \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} x - C\text{——}Se \\ \quad\;\; \| \quad\;\; | \\ \quad /C\backslash \;\; //CNH_2.HCl \\ \quad x \quad\;\; N \end{array}$$

Chloraceton und Selenharnstoff ergaben das α-Methylselenazylamin und dessen Chlorhydrat:

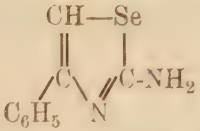
$$\begin{array}{l} CH\text{—}Se \\ \quad\;\; \| \quad\;\; | \\ \quad /C\backslash \;\; //CNH_2, \\ CH_3 \quad\;\; N \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH\text{—}Se \\ \quad\;\; \| \quad\;\; | \\ \quad /C\backslash \;\; //CNH_2.HCl \\ CH_3 \quad\;\; N \end{array}$$

Das Selenazylamin geht durch Essigsäureanhydrid

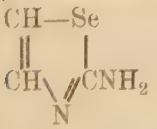
unter Austritt von Wasser in das Acetylmethylselenazylamin:



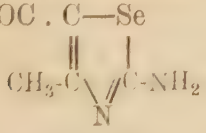
Entsprechend dem Chloraceton wirkte das Bromacetophenon. Dieses Bromketon bildete mit Selenharnstoff das α-Phenylselenazylamin:



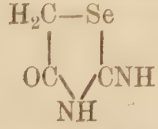
Das μ-Amidoselenazol oder Selenazylamin



erhielt genannter Chemiker durch Einwirken von Dichloraether auf Selenharnstoff. Die α-Methylselenazylamin-β-carbonsäure:

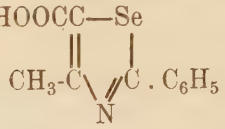


entstand aus Selenharnstoff und Chloracetessigsäure, das Selenhydantoin



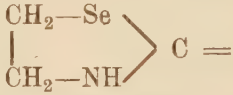
dagegen aus Chloressigsäure und Selenharnstoff, wie *Volhard* das betreffende Thioderivat mittelst Thioharnstoffs erhalten hatte. Chloraceton oder Chloracetessigester und Selenbenzamid lieferten das μ-Phenyl-α-Methylselen-

azol und die α-Methyl-μ-phenylselenazol-β-carbonsäure:

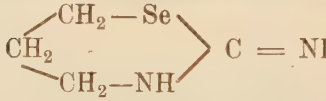


Ähnliche Verbindungen stellte *Barringer**) durch Einwirken von Selencyankalium auf Bromaethylaminbromhydrat, γ-Brompropylaminbromhydrat und β-Brompropylaminbromhydrat her und zwar

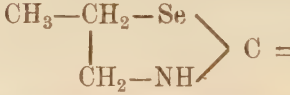
1) den Aethylen-Ψ-Selenharnstoff:



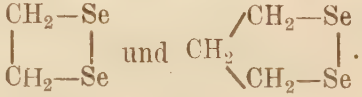
2) den Trimethylen-Ψ-Selenharnstoff:



3) den Propylen-Ψ-Selenharnstoff:



Ringförmige Verbindungen in denen Selen an Selen gebunden ist, erhielt *Hagelberg***) und zwar das Aethylen- und Trimethylen-Diselenid:



Ähnlich den Selenverbindungen der Fettreihe wurde eine Anzahl aromatischer Selenverbindungen erhalten.

---

*) Berichte der deutsch chem. Ges. 23. 1003–1090.

**) Berichte der deutsch-chem. Ges. 23. 1090.

*Jakson**) stellte aus Benzylchlorid und Natriumselenid das Benzylmonoselenid $(C_6H_5 . CH_2)_2$ Se her und hieraus das Benzylselenidchlorid und das Benzyldiselenid Se_2 $(C_6H_5 . CH_2)_2$.

Entsprechend der vorgenannten Reaktion erhielt *Cole***) aus Selenkalium und Benzylidenchlorid das Benzylidenselenid $C_6H_5 . CH . Se$, welches er Selenbittermandelöl nennt.

*Stolte****) stellte durch Einwirkung von Isocyanphenylchlorid auf Natriumselenid das Phenylselensenfoel her, welches durch Ammoniak in den Monophenylselenharnstoff übergeht. Den Diphenylselenharnstoff erhielt derselbe aus Phenylselensenfoel und Anilin.

*Chabrié*****) stellte, nach seinen Berichten über „Synthese aromatischer Selenverbindungen" aus Selentetrachlorid, Benzol und Aluminiumchlorid drei verschiedene Verbindungen her:

1) Das Phenylselenid $(C_6H_5)_2Se$,
2) das Monochlorphenylselenid $C_6H_5 . Se . C_6H_4 . Cl$ und
3) das Selenophenol C_6H_5SeH, welch letzteres durch Wassertoffsuperoxyd und Salzsäure in ein Oxychlorür $Se (C_6H_4OH) . (C_6H_4Cl)$ verwandelt wird. Aus Selendichlorhydrin und Benzol erhielt jener Chemiker eine Dihydroxylverbindung, welche

---

*) Annalen 179. 8–21.
**) Berichte der deutsch-chem. Ges. 8. 1165.
***) „ „ „ „ „ 19. 1577.
****) Bull. d. l. soc. chim. 50. 133.

durch Wasseraustritt in eine Oxyverbindung übergeht:

a) $Se(OH)_2Cl_2 + 2\,C_6H_6 = (OH_2)Se(C_6H_5)_2 + 2HCl$

b) $(OH)_2Se(C_6H_5)_2 - H_2O = O\,.\,Se(C_6H_5)_2$.

Ein Jahr später berichtet *Chabrié**) abermals über die Reaktion von Selentetrachlorid auf Benzol mittelst Aluminiumchlorids und führt zwei neue Verbindungen an, das Phenylselenür $(C_6H_3Cl_2)_2Se_2Cl_2$ und $Se(C_6H_5)_3(C_6H_4Cl)$. Selenoxychlorid wirkt nach *Chabrié* ähnlich wie Selentetrachlorid auf Benzol.

Durch Einwirkung von Selenoxychlorid auf Dimethyl- und Diaethyl-Anilin erhielt *Godchaux***) das Seleno-Dimethyl- und Diaethyl-Anilin:

$$Se\begin{matrix}/C_6H_4N(CH_3)_2\\ \backslash C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad Se\begin{matrix}/C_6H_4N(C_2H_5)_2\\ \backslash C_6H_4N(C_2H_5)_2\end{matrix}.$$

*Coblentz****) stellte analog den Schwefelverbindungen durch Behandeln von Selencyankalium mit Brom-Aethyl- und Propyl-Phtalimid, das β-Selencyanpropylphtalimid $C_8H_4O_2 : NCH_2\,.\,CH_2SeCN$ und das γ-Selencyanpropylphtalimid $C_8H_4O_2 : NCH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,SeCN$ her. Durch Zerlegen dieser beiden Substanzen mit Kalihydrat bilden sich zwei Säuren, die Aethyl-β-diseleniddiphtalaminsäure:

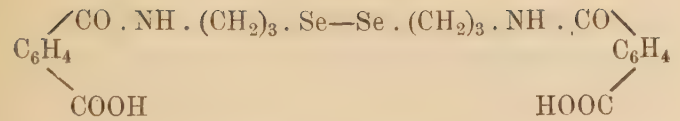
$$C_6H_4\begin{matrix}/CONHCH_2\,.\,CH_2\,.\,Se.Se\,.\,CH_2\,.\,CH_2NHCO\backslash\\ \backslash COOH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad HOOC/\end{matrix}C_6H_4$$

und die Propyl-γ-diseleniddiphtalaminsäure:

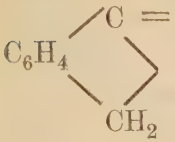
*) Compt. rend. 109. 132.

**) Berichte der deutsch-chem. Ges. 24 A. 766.

***) „ „ „ „ „ 24. 2131.



*Drory**) erhielt der Synthese *Gabriel* folgend durch Einwirkung von Selencyankalium auf o-Cyanbenzylchlorid das o-Cyanbenzylselencyanid $CN . C_6H_4 . CH_2 . SeCN$, das durch concentrierte Schwefelsäure leicht in Selenophtalimidin



übergeführt wird.

Krafft und *Vorster* verwandelten das Diphenylsulfon durch rotes, gefälltes Selen in Diphenylselenid:

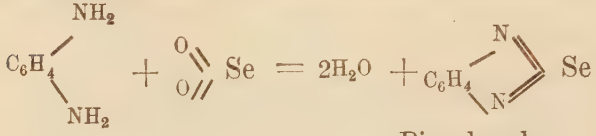
$$C_6H_5 . SO_2 . C_6H_5 + Se = SO_2 + C_6H_5 . Se . C_6H_5.$$

Später erhielten *Krafft* und *Lyons***) durch Erhitzen von rotem Selen mit Diphenylselenid das Diphenyldiselenid $Se_2(C_6H_5)_2$, welches durch metallisches Natrium und verdünnte Schwefelsäure in Phenylselenhydrat C_6H_5SeH, nach *Chabrié* Selenophenol, umgewandelt wird. Ferner stellten dieselben das β-Dinaphtylselenid aus β-Dinaphtylsulfon und Selen her.

*Hinsberg****) fand, dass sich Selendioxyd mit aromatischen Orthodiaminen unter Austritt von

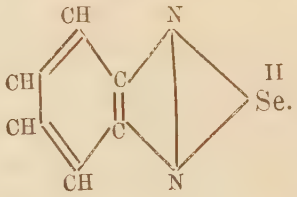
*) Berichte der deutch. chemisch. Ges. 24. 2563.
**) „ „ „ „ „ 27. 1761.
***) Annalen 260. 40.

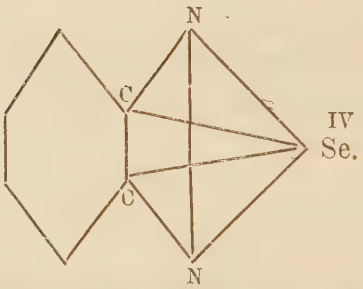
Wasser umsetzt, also eine Reaktion eingeht, die den organischen Orthodiketonen zukommt:



Piaselenol.

Weitere Untersuchungen zeigten, dass das Selendioxyd zu den organischen Ketonen oder Orthodiketonen in keinerlei Beziehung steht. Die Konstitution des sehr beständigen Piaselenols erklärt *Hinsberg,* indem er die Stabilität des Piaselenolringes nicht den Affinitäten der Stickstoffatome zum Selen, welche in direkter Verbindung stehen, zuschreibt, sondern andere Ausgleiche der Valenzen annimmt, wie sie folgende Figuren zeigen.





Die letzte Konstitutionsformel, in der Selen ausser mit Stickstoff noch mit Kohlenstoff in

Bindung steht, meint *Hinsberg* annehmen zu müssen.

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. *A. Michaelis* studierte ich die Einwirkung von Selenylchlorid auf Phenol- und Naphtol-Ester, auf Phenol, Resorcin und β-Naphtol. sowie das Verhalten von Selentetrachlorid gegen Aceton und Acetophenon und erhielt auf diese Weise eine Reihe sehr gut charakterisierter organischer Selenverbindungen.

Die Resultate meiner Untersuchungen erlaube ich mir im Nachstehenden wiederzugeben.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Selenylchlorid (Selenoxy- oder -acichlorid.)

H. Rose)* beobachtete zuerst das Selenylchlorid**) bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Selentetrachlorid, jedoch gelang es erst *Rudolph Weber****) im Jahre 1859, dasselbe in reinem Zustande durch Einwirkung von Selendioxyd auf Selentetrachlorid zu erhalten. Zur Darstellung desselben verfuhr er in folgender Weise. In ein knieförmig gebogenes, an einem Ende verschlossenes Glasrohr gab er zuerst das Selentetrachlorid und auf dieses etwa ein gleiches Volumen der Säure (Selendioxyd), erhitzte dann das geschlossene Rohr an dem Teile, wo sich die selenige Säure befand, dann erst den unteren Teil. Sobald die Dämpfe des leichter flüchtigen Chlorids das Dioxyd trafen, bildeten sich weisse Nebel des Acichlorides, die sich beim Abkühlen in eine helle Flüssigkeit verwandelten.

*) Pogg. Annalen 44. 315.

**) Berzelius sah dieses Selenylchlorid als eine Verbindung des Chlorürs mit Schwefelsäure an. Berzel. Lehrbuch 2 219.

***) Pogg. Annalen 108. 616.

Nach *Michaelis**) bildet sich auch aus Selendioxyd und Phosphorpentachlorid Selenylchlorid:

$SeO_2 + PCl_5 = SeOCl_2 + POCl_3$.

Dasselbe setzt sich jedoch nach kurzer Zeit mit dem gebildeten Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) zu Selentetrachlorid und Phosphorpentoxyd um:

$3\,SeOCl_2 + 2POCl_3 = 3SeCl_4 + P_2O_5$.

Cameron und *Macallan***) fanden später, dass sich beim Erhitzen von Selenigsäureanhydrid mit Chlornatrium neben Natriumselenit Selenylchlorid bildet:

$2\,SeO_2 + 2\,NaCl = Na_2SeO_3 + SeOCl_2$.

Der Siedepunkt wird verschieden angegeben. *Weber* sagt, Selenylchlorid siedet bei 220° C., *Michaelis* giebt 179,5 ° und *Clausnitzer* 175 ° bis 176 ° C. an.

Zur Darstellung des Selenylchlorids wählte ich die von *Michaelis****) angegebene Vorschrift, nach welcher Selendioxyd und Selentetrachlorid im zugeschmolzenen Rohr erhitzt werden.

Das erforderliche Selendioxyd erhielt ich leicht, indem ich pulverisiertes Selen portionsweise in concentrierte Salpetersäure eintrug und dieses Gemisch solange auf dem Wasserbade erwärmte bis das Selen gelöst war und keine salpetrige Säure mehr entwich. Nach dem Filtrieren der Lösung durch Glaswolle wurde die sirupdicke Flüssigkeit in einer Kohlen-

---

*) Jenaische Zeitschrift f. Med. und Nat. 6. 86.

**) Chem. News. 59. 267.

***) Graham-Otto-Michaelis. Lehrbuch der anorg. Chemie 1. 800

säureatmosphäre solange mit der freien Flamme erhitzt, bis sich am oberen Teile der Retorte lange, spiessige Nadeln bildeten.

Jetzt wurde der Kohlensäurezutritt verringert und die Temperatur erhöht. Es sublimierte so die wasserfreie selenige Säure in langen farblosen Nadeln im Retortenhals an. Die Säure nimmt leicht Feuchtigkeit aus der Luft auf und färbt sich nach längerem Stehen rötlich.

Ebenso leicht, wie das Selendioxyd lässt sich auch das Selentetrachlorid herstellen. Leitet man über pulverisiertes Selen, welches sich in einem trocknen geräumigen Kolben befindet, durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetes Chlor, so bildet sich bald eine rotbraune Flüssigkeit, das Selenchlorür (Se_2Cl_2). Erwärmt man nun den Kolben und leitet einen stärkeren Chlorstrom ein, so färbt sich das Selenchlorür unter Aufnahme von 3 Molekülen Chlor allmählig gelbrot, gelb bis weissgelb und beginnt zu sublimieren. In diesem Stadium ist es ratsam, das Chloreinleitungsrohr nachzusehen, ob nicht die Öffnung desselben durch das Sublimat verstopft ist. Ich habe gefunden, dass beim Erwärmen auf 120° C das Chlor am schnellsten absorbiert wird, noch schneller bei hellem Sonnenlicht. Bei der Chlorierung darf die Temperatur 180° nicht übersteigen, da sonst eine lebhafte Dissociation des Tetrachlorids unter Bildung von Einfach-Chlorselen stattfindet.

$$2\ SeCl_4 = Se_2Cl_2 + 3\ Cl_2.$$

Das Selentetrachlorid lässt sich leicht, entweder durch Klopfen mit der Hand oder durch Erwärmen mit der Flamme, aus dem Kolben entfernen.

1 Molekül Selentetrachlorid und etwas mehr als 1 Molekül Selendioxyd wurden in einem geschlossenen Rohre durch Schütteln gemischt, hierbei begann schon ohne bemerkbare Temperaturänderung Verflüssigung einzutreten, die nach dreistündigem Erhitzen im Schiessofen auf 150° vollendet war. Durch dreimalige Rektifikation erhält man ein fast farbloses Selenoxychlorid, welches man lange Zeit in dunklem Gefäss aufbewahren kann und das bei 178—179° siedet.

I.

Einwirkung von Selenylchlorid auf Phenolester.

A. Michaelis und *Loth**) haben gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf den Methyl- und Aethyl-Aether des Phenols Thioverbindungen entstehen, welche sich zu Thionyl- und Sulfon-Verbindungen oxydieren lassen.

Bei der Einwirkung von Selenylchlorid auf Phenolaether fand eine ähnliche Reaktion statt; es

*) Berichte der deutsch. chem. Ges. 27. 2540.

entsanden jedoch auch Dichlorderivate neben Selenoverbindungen. Die Selenoverbindungen lassen sich nicht direkt oxydieren, wohl aber können sie durch Halogen in die Dihalogenselenoverbindungen umgewandelt werden.

Während *Loth* zur Reaktion von Thionylchlorid auf Phenolaether des Aluminiumchlorids bedurfte, wirkt Selenylchlorid ohne katalytisches Medium heftig ein, so dass ein Vermindern der Reaktion bisweilen nötig wird.

A. Selenylchlorid und Anisol.

Um die Einwirkung dieser beiden Substanzen auf einander zu studieren, liess ich 16,5 gr dieses Oxychlorides (1 Molekül) tropfenweise zu 21,6 gr (2 Moleküle) Anisol, welche mit dem dreifachen Volum trocknen Aethers verdünnt waren, hinzufliessen. Unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure färbte sich die Flüssigkeit sofort rotbraun, und es trat erhebliche Temperaturerhöhung ein, die durch Abkühlen gemässigt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Aether verdunstet, wobei ein dicker, nach einigen Stunden krystallinisch erstarrender, Rückstand hinterblieb. Derselbe konnte durch Benzol von überschüssigem Anisol, durch Wasser von gebildetem Selendioxyd befreit werden und wurde aus einem Gemisch von 1 Teil Chloroform und 3 Teilen Alkohol umkrystallisiert. Es schieden sich dann kurze, gelbe, nadelförmige Krystalle aus. die von der Mutterlauge getrennt

und zweimal aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisiert wurden.

Ich erhielt so, wie die Analysen zeigen, ein *Dichlorselenoanisol,* eine Verbindung in der das Selen die Vierwertigkeit behalten hat, von der Konstitution:

$$Se \begin{matrix} -Cl \\ -Cl \end{matrix} = (C_6H_4\,OCH_3)_2.$$

Analysen:

I. 0,2341 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3951 gr CO_2 und 0,0836 gr H_2O; entsprechend 0,10775 gr C und 0,00929 gr H.

II. 0,2102 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3555 gr CO_2 und 0,0735 gr H_2O; entsprechend 0,09695 gr C und 0,008166 gr H.

I. 0,4672 gr gaben 0,09795 gr Selen.

II. 0,3896 gr gaben 0,0819 gr Selen.

I. 0,1623 gr gaben 0,1262 gr AgCl.

II. 0,1820 gr gaben 0,1427 gr AgCl.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Se %	= 21,70	20,97	21,02
Cl %	= 19,50	19,24	19,38
C %	= 46,18	46,02	46,13
H %	= 3,84	3,97	3,88

Das Dichlorselenoanisol bildet kurze hellgelbe Nädelchen, schmilzt bei 159 °, löst sich leicht in

Chloroform, schwerer in Alcohol, Aether und nur ganz wenig in Wasser; es reagiert sauer.

Es bildet sich offenbar nach der Gleichung:

a) $SeOCl_2 + 2C_6H_5OCH_3 = Cl_2Se(C_6H_4OCH_3)_2 + H_2O$

b) $SeOCl_2 + H_2O = SeO_2 + 2\ HCl$.

Die oben erwähnte erste Mutterlauge, aus der das Dichlorselenoanisol auskrystallisiert ist, liefert bei weiterem Verdunsten eine zweite Verbindung, das

Selenoanisol $Se(C_6H_4OCH_3)_2$,

eine Verbindung des zweiwertigen Selens. Durch Umkrystallisieren wurde diese Verbindung rein erhalten.

Analysen:

I. 0,2102 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,4407 gr CO_2 und 0,09135 gr H_2O; entsprechend 0,1202 gr C und 0,01015 gr H.

II. 0,2341 gr gaben 0,4902 gr CO_2 und 0,1017 gr H_2O; entsprechend 0,1337 gr C und 0,0113 gr H.

I. 0,3242 gr gaben 0,0851 gr Selen.

II. 0,2866 gr gaben 0,0754 gr Selen.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Se % = 26,96	26,24	26,31
C % = 57,33	57,18	57,12
H % = 4,77	4,82	4,83

Das Selenoanisol bildet weisse perlmutterglänzende Blättchen, die bei 48° schmelzen und leicht in Chloroform, Essigsäure, Alcohol und Aether

löslich sind. In grösserer Menge wird diese Verbindung erhalten, wenn man gleiche Moleküle Selenylchlorid und Anisol (mit Aether verdünnt) auf einander einwirken lässt.

Leitet man in eine Lösung von Selenoanisol in Chloroform trockenes Chlor, so wird dieses lebhaft aufgenommen und es entsteht das vorhin beschriebene Dichlorselenoanisol, das beim Verdunsten des Lösungsmittels in gelben Nadeln krystallisiert.

Dibromselenoanisol.

$$Se \begin{matrix} -Br \\ -Br \end{matrix} = (C_6H_4\,OCH_3)_2$$

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 1 Molekül Selenoanisol in Chloroform und fügt unter Abkühlen 1 Molekül Brom hinzu. Die Lösung färbt sich rotgelb, und die beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibenden Krystalle werden zweimal aus Alcohol umkrystallisiert.

Analysen:

I. 0,2634 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3564 gr CO_2 und 0,0853 gr H_2O; entsprechend 0,09716 gr C und 0,00948 gr H.

I. 0,1204 gr gaben 0,1000 gr AgBr.

II. 0,1611 gr gaben 0,1339 gr AgBr.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C %	= 37,08	36,89	—
H %	= 3,09	3,60	—
Br %	= 35,32	35,37	35,36

Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man 1 Molekül des Dichlorselenoanisols in Alcohol löst, 2 Moleküle Bromkalium hinzufügt und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich die Lösung intensiv rot färbt.

$$Cl_2Se(C_6H_4OCH_3)_2 + 2KBr = 2KCl + Br_2Se(C_6H_4OCH_3)_2$$

Das Dibromselenoanisol bildet ziegelrote Nädelchen, die bei 124 ° C. schmelzen, sauer reagieren, und leicht in Chloroform und Alcohol löslich sind.

Die entsprechende Jodverbindung konnte sowohl durch Eintragen von Jod, in Chloroform gelöst, in eine Selenoanisollösung, als auch durch Kochen der Dichlorselenoanisolverbindung mit Jodkalium bis jetzt nur als rotbraune sirupdicke Flüssigkeit erhalten werden. Einmal ist es gelungen, aus diesem Rückstande nach wochenlangem Trocknen im Exsiccator dunkelbraune Nadeln zu erhalten, die aber durchaus keinen gleichmässigen Schmelzpunkt (70 ° - 79 ° C) hatten. Die Jodbestimmung führte zu keiner einheitlichen Formel.

Dihydroxylselenoanisol.

$$Se\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} = (C_6H_4OCH_3)_2$$

Das Halogen der beschriebenen Verbindungen lässt sich beim Behandeln derselben mit feuchtem Silberoxyd oder auch mit Alkalilauge durch Hydroxyl ersetzen.

Erhitzt man eine alkoholische Lösung des Dichlorselenoanisols mit feuchtem Silberoxyd, so ist schon nach kurzer Zeit alles Halogen aus der Lösung verschwunden und aus dem alkoholischen Filtrat hinterbleibt beim Verdunsten das Hydroxyd.

$$Cl_2Se(C_6H_4OCH_3)_2 + Ag_2O + H_2O = (OH)_2Se(C_6H_4OCH_3)_2 + 2AgCl.$$

Beim Behandeln der Dichlorverbindung mit wässriger Kali- oder Natronlauge schied sich beim Erhitzen das Hydroxyd als beim Erkalten rasch erstarrendes Öl ab, das mit Wasser gewaschen und aus Alcohol umkrystallisiert wurde.

Analysen:

I. 0,1820 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3409 gr CO_2 und 0,0822 gr H_2O; entsprechend 0,09297 gr C und 0,00913 gr H.

II. 0,2218 gr gaben 0,4158 gr CO_2 und 0,1003 gr H_2O; entsprechend 0,1134 gr C und 0,01113 gr H.

I. 0,4522 gr gaben 0,1073 gr Selen.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C % =	51,37	51,09	51,12
H % =	4,89	5,02	5,01
Se % =	24,15	23,74	—

Das Dihydroxylselenoanisol bildet weisse nadelförmige Krystalle, die bei 137 ° schmelzen und leicht in Alcohol löslich sind. Mit concentrierter Salzsäure gekocht, wird die Hydroxylver-

bindung wieder in das Chlorid $Cl_2Se(C_6H_4 . OCH_3)_2$ zurückverwandelt.

Platinchlorid-Doppelsalz.

Wird das Dichlorselenoanisol in wässriger Lösung mit viel Platinchloridlösung versetzt, so scheidet sich sogleich ein gelbes Pulver aus, das mit viel Wasser gewaschen und einige Tage im Exsiccator getrocknet wurde.

0,3241 gr Substanz gaben 0,0892 gr Platin.

Berechnet für: $[Cl_2Se(C_6H_4OCH_3)_2]\ PtCl_4$ = 27,71 % Pt — gefunden 27,56 % Pt.

Dieses Platindoppelsalz löst sich in Alcohol. Ebenso lässt sich dieses Salz durch Lösen der Hydroxylverbindung in Wasser mit Platinchlorid ausfällen.

B. Selenylchlorid und Phenetol.

Phenetol reagiert mit Selenylchlorid in ganz ähnlicher Weise wie Anisol. Auch hier bildet sich bei Einwirkung von 1 Molekül Selenylchlorid auf 2 Moleküle Phenetol vorwiegend die Dichlorverbindung neben Selenophenetol, während bei der Anwendung gleicher Moleküle beider Substanzen vorwiegend die Selenoverbindung erhalten wird.

Dichlorselenophenetol.

$$Se \begin{matrix} -Cl \\ -Cl \end{matrix} = (C_6H_4 . OC_2H_5)_2.$$

1 Molekül Selenylchlorid wurde tropfenweise und unter Abkühlen zu 2 Molekülen mit trockenem Aether verdünnten Phenetol hinzugefügt. Es trat unter Entwicklung von Salzsäure Rottärbung der Flüssigkeit ein. Die nach dem Verdunsten des Aethers krystallinisch erstarrte Masse wurde durch Abwaschen mit wenig Aether und mehr Wasser von überflüssigem Phenetol und gebildetem Selendioxyd befreit und aus einem Gemisch von 1 Teil Chloroform und 3 Teilen Alcohol umkrystallisiert. Die fast einen Centimeter langen, gelben Nadeln wurden zur vollständigen Reinigung noch 4 Mal aus Chloroform und Alcohol krystallisiert.

Analysen:

I. 0,2524 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,4510 gr CO_2 und 0,1098 gr H_2O; entsprechend 0,1230 gr C und 0,0122 gr H.

II. 0,1622 gr gaben 0,2897 gr CO_2 und 0,07125 gr H_2O; entsprechend 0,0790 gr C und 0,007915 gr H.

I. 0,1346 gr gaben 0,0974 gr Ag Cl.

II. 0,2135 gr gaben 0,1548 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C $^0/_0$ = 48,97	48,73	48,72
H $^0/_0$ = 4,59	4,83	4,88
Cl $^0/_0$ = 18,11	17,93	17,91

Das Dichlorselenophenetol bildet citronengelbe Krystallnadeln, die bei 140 ^{0} schmezen und leicht in Chloroform, weniger in Alcohol und Aether und sehr wenig in Wasser löslich sind.

Selenophenetol.

$Se = (C_6H_4 . OC_2H_5)_2$.

Die Selenoverbindung bildet sich in geringer Menge neben der vorgenannten und krystallisiert aus den Mutterlaugen. In grösserer Menge wird sie durch Einwirkung gleicher Moleküle Selenylchlorid und Phenetol, mit Aether verdünnt, erhalten. Die durch Einwirkung gleicher Moleküle erhaltene, feste, tief dunkelbraune, wenig krystallinisch erscheinende Masse wurde erst mit Benzol, dann mit Wasser gewaschen und aus Alcohol wiederholt umkrystallisiert. Ein Auflösen mit Essigsäure führt zum gleichen Ziele.

Analysen:

I. 0,1529 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3376 gr CO_2 und 0,0792 gr H_2O; entsprechend 0,092072 gr C und 0,0088 gr H.

II. 0,1821 gr gaben 0,3989 gr CO_2 und 0,0947 gr H_2O; entsprechend 0,1088 gr C und 0,01052 gr H.

I. 0,3622 gr gaben 0,0870 gr Selen.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	% = 59,81	60,22	59,73
H	% = 5,6	5,75	5,78
Se	% = 24,61	24,01	—

Das Selenophenetol bildet lange, sehr gut ausgebildete weisse Krystallnadeln, die bei 56° schmelzen und sich leicht in Chloroform, Alcohol, Eisessig und Aether lösen. Es addiert gleich dem Selenoanisol leicht ein Molekül Brom und ebenfalls Jod.

Dibromselenophenetol.

$$Se \begin{matrix} -Br \\ -Br \\ = (C_6H_4OC_2H_5)_2 \end{matrix}$$

Diese Verbindung wird in derselben Weise wie die Anisolverbindung durch Zusatz von einem Molekül Brom zu einem Molekül in Chloroform gelöster Selenoverbindung erhalten und durch Umkrystallisieren aus Chloroform und Alcohol gereinigt. Ebenso lässt sie sich durch Erhitzen eines Moleküls des Chlorides, in alkoholischer Lösung, mit einem Molekül Bromkalium darstellen; es erfolgt hier gleich der schon oben angegebenen Reaktion die Um-

lagerung zu Chlorkalium, während sich das Brommolekül mit dem Selen verbindet.

Analysen:

I. 0,2036 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,2962 gr CO_2 und 0,0725 gr H_2O; entsprechend 0,08078 gr C und 0,00806 gr H.

II. 0,1886 gr gaben 0,2745 gr CO_2 und 0,0659 gr H_2O; entsprechend 0,07486 gr C und 0,00733 gr H.

I. 0,1524 gr gaben 0,1195 gr AgBr.

II. 0,1344 gr gaben 0,1049 gr AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C % =	39,91	39,68	39,69
H % =	3,74	3,96	3,89
Br % =	33,26	33,31	33,20

Das Dibromselenophenetol bildet kleine, rote, bei 123° schmelzende Nadeln, die leicht in Chloroform, schwerer in Alcohol und Aether löslich sind.

Dijodselenophenetol.

$$Se \begin{matrix} -J \\ -J \end{matrix} = (C_6H_4\ OC_2H_5)_2.$$

Diese Jodverbindung kann krystallinisch erhalten werden. Sie wird durch Zusatz von Jod, in Chloroform gelöst, zu der Lösung der Selenoverbindung, oder durch Umsetzung des Chlorides mit Jodkalium hergestellt.

$$Cl_2Se\,(C_6H_4\,.\,OC_2H_5) + 2KJ = 2KCl + J_2Se(C_6H_4OC_2H_5)_2$$

Hat man diese Verbindung auf zuletzt genanntem Wege hergestellt, so muss man mit viel Wasser auswaschen, um das gebildete Chlorkalium vollends zu entfernen.

Analysen:

I. 0,2047 gaben mit Bleichromat verbrannt 0,2489 gr CO_2 und 0,0656 gr H_2O; entsprechend 0,06786 gr C und 0.00729 gr H.

I. 0,1317 gr gaben 0,1066 gr Ag J.

II. 0,1521 gr gaben 0,1237 gr Ag J.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C $^0/_0$	= 33,39	33,15	—
H $^0/_0$	= 3,13	3,56	—
J $^0/_0$	= 44,17	43,90	43,96

Das Dijodselenophenetol bildet wohl ausgeprägte, kaffeebraune, dünne Nädelchen, löst sich leicht in Chloroform und Alcohol und schmilzt bei 96 ^{0}.

Dihydroxylselenophenetol.

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > Se < (C_6H_4\,.\,OC_2H_5)_2.$$

Diese Verbindung wird wie das Anisolderivat aus dem Chlorid, entweder durch Kochen der alkoholischen Lösung mit feuchtem Silberoxyd, oder mit Kali- oder Natronlauge erhalten. Das auf die eine oder andere Art gewonnene Produkt stellt warm ein gelbes Öl vor, welches beim Abkühlen erstarrt.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man diese Substanz rein.

Analysen:

I. 0,1812 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3579 gr CO_2 und 0,0954 gr H_2O; entsprechend 0,09761 gr C und 0,0106 gr H.

II. 0,1511 gr gaben 0,3011 gr CO_2 und 0,0766 gr H_2O; entsprechend 0,0821 gr C und 0,00851 gr H.

I. 0,3266 gr gaben 0,0713 gr Selen.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C % =	54,08	53,87	54,33
H % =	5,63	5,85	5,63
Se % =	22,25	21,83	—

Das Dihydroxylselenophenetol bildet weisse Nadeln, die bei 145 ° schmelzen und sich leicht in Alcohol und Chloroform lösen. Durch Kochen mit Salzsäure wird es wieder in das Chlorid übergeführt.

Platinchlorid-Doppelsalz.

Dieses Doppelsalz bildet sich als rotgelber dichter Niederschlag, wenn man entweder zu einer wässrigen Lösung des Dichlorselenophenetols Platinchlorid giebt, oder durch Versetzen einer wässrigen Lösung des Dihydroxydes mit Platinchloridlösung. Der Niederschlag wurde filtriert, mit viel Wasser ausgewaschen und längere Zeit getrocknet.

Die Platinbestimmung ergab:

$[(C_6H_4OC_2H_5)_2Cl_2Se]PtCl_4$

Berechnet: 26,648 % Pt. — gefunden 26,49 % Pt.

Das Salz ist in Alcohol löslich.

Es geht aus diesen Untersuchungen hervor, dass die Dihydroxylselenverbindungen des Anisols und Phenetols sich wie schwache Basen verhalten und die Halogenderivate Salze derselben darstellen.

Die selenige Säure $Se{=}O{<}^{OH}_{OH}$ geht also durch Ersatz des Sauerstoffatoms durch die noch ziemlich stark elektronegativen Gruppen $C_6H_4OCH_3$ und $C_6H_4OC_2H_5$ in eine basische Verbindung über.

Sämmtliche Versuche, die Selenoanisol- und Selenophenetolverbindung zu Selenyl- respektive Selenoniumverbindungen zu oxydieren, wie dieses *Loth* mit den entsprechenden Schwefelverbindungen gelungen war, scheiterten. Weder mit schwacher, noch mit starker Salpetersäure erreichte ich das Ziel. Trotzdem beim Behandeln von Seleno-Anisol oder- Phenetol mit mässig starker Salpetersäure, vom spez. Gewicht 1,3, sogar in der Kälte Stickoxyd entweicht, welches doch den Zerfall des Salpetersäure-Moleküls anzeigt, erhält man kein reines Oxydationsprodukt. Ebenso versagte die Oxydation mittelst Chromsäure und Kaliumpermanganat. Dieser Umstand lässt sich folgender Weise erklären.

Trotzdem Schwefel und Selen als Schwester-

elemente sich analog verhalten, tritt bei den Sauerstoffverbindungen derselben der individuale Charakter besonders scharf hervor.

*Michaelis**) sagt:

„Die Affinität des Selens zu Chlor ist bei weitem grösser als die zu Sauerstoff, die Affinitäten des Stickstoffs und Sauerstoffs zu Selen sind kleiner, die des Chlors dagegen grösser als die Affinitäten dieser Körper zu Schwefel."

Diese Ansicht bestätigen die von *Julius Thomsen* angestellten thermochemischen Untersuchungen:

** 1) über die Chlorverbindungen des Schwefels und Selens und

*** 2) über die Affinität des Sauerstoffs zum Schwefel und Selen.

Bei diesen Versuchen kam genannter Forscher zu folgenden Resultaten:

1) über die Chlorverbindungen des Schwefels und Selens:

Reaktion:	Wärmetönung: positiv in c.	Erklärungen:
S_2Cl_2	14260 c.	flüssig
Se_2Cl_2	22150 c.	„
$SeCl_4$	46160 c.	fest

*) Jenaische Zeitschrift für Med. u. Nat. 6. 86.
**) Berichte der deutsch. chem. Ges. 15. 3023.
***) „ „ „ „ „ 6. 528.

und 2) über Sauerstoffverbindungen des Schwefels und Selens:

S.		Se.	
Verbindung:	Wärmetönung in c. positiv	Wärmetönung in c. positiv	Verbindung:
SO_2	71000	57710	SeO_2
SO_2 aq.	78770	56792	SeO_2aq.
SO_3 aq.	142404	75682	SeO_3aq.

Da nun die exothermischen Verbindungen die beständigeren sind, und die Beständigkeit mit der Höhe der positiven Wärmetönung wächst, so ist obiger Ausspruch vollkommen bewiesen und einzusehen, auf welchen Grund hin sich Selenchlorverbindungen und andererseits sich leicht Thionyl- und Sulfonverbindungen darstellen lassen, während umgekehrt die Reaktion nicht so leicht eintritt.

Um dem Selensulfid (SeS_2) entsprechende Verbindungen zu erhalten, wurde alkoholisches Natriumsulfid oder Ammoniumsulfid mit den oben genannten Dichlorverbindungen in äquimolekularer Menge in Alkohol gekocht. Es trat Abscheidung von Schwefel ein unter Bildung der Selenoverbindungen neben Chlornatrium respektive Chlorammonium.

Der Versuch, Jodalkyle an die Selenverbindungen anzulagern, und zwar so, wie es *von Pieverling**)

---

*) Annalen 185. 333.

gelungen war, mit Diaethylselenit unter Entstehen eines Triaethylselenjodids, $\begin{matrix} H_5C_2 \\ H_5C_2 \end{matrix} \!\!>\!\! Se \!<\!\! \begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}$ bei dem nicht das Jodaethyl einfach angelagert, sondern sowohl der Aethylrest, als auch das Jod mit dem Selen in direkte Bindung getreten war, wurde wie folgt angestellt.

Molekulare Mengen Jodaethyl und einer Selenoverbindung wurden in Alcohol gelöst. Die Flüssigkeit blieb farblos, selbst durch Erwärmen liess sich keine gegenseitige Einwirkung erkennen. Weder langes Stehenlassen, noch Erhitzen im verschlossenen Rohr lieferten Resultate.

Selen mit vier Kohlenstoffatomen in Bindung zu bringen, um einen neuen durchgreifenden Beweis der jeweiligen Vierwertigkeit zu geben, gelang mir ebenfalls nicht. Mehrere Versuche habe ich in dieser Richtung angestellt, indem ich Zinkalkyl (Zinkaethyl) in einer Kohlensäureatmosphäre auf die Dichlorselenoverbindungen einwirken liess. Es bildete sich zwar Chlorzink unter heftiger Reaktion, jedoch ein gewünschtes

$$\begin{matrix} H_5C_2 \\ H_5C_2 \end{matrix} \!\!>\!\! Se \!<\!\! \begin{matrix} C_6H_4\,OCH_3 \\ C_6H_4\,OCH_3 \end{matrix}$$

Diaethylselenoanisol entstand nicht.

Aehnliche verneinende Resultate berichtet uns schon *Rathke**).

---

*) Annalen 152. 210.

II.

Einwirkung von Selenylchlorid auf α- und β-Naphtolaether.

Die Naphtolaether wurden nach Vorschrift von *Staedel**) durch Einwirken von Jod-Methyl oder -Aethyl auf α- oder β-Naphtolkalium hergestellt.

Auf die α- und β-Naphtolaether wirkt Selenylchlorid ebenso intensiv ein, wie auf Phenolaether. *Loth* schreibt, auf die α-Naphtolaether wirkt Thionylchlorid, abweichend von dem Verhalten der Phenolaether, ohne Zusatz von Aluminiumchlorid.

Die Reaktionsprodukte sind hier nur Selenoverbindungen, also Verbindungen des zweiwertigen Selens.

A. Selenylchlorid und α-Naphtol-Methylaether.

$$\alpha\,Se = (C_{10}H_6\,OCH_3)_2.$$

Zu 2 Molekülen obigen Aethers, der mit trockenem Aethylaether verdünnt war, wurde tropfenweise 1 Molekül Selenylchlorid gegeben. Nachdem mehrere Tropfen zugefügt waren trat heftige Reaktion ein, die durch Kühlen mit kaltem Wasser

*) Annalen 217. 42 u. 43.

gemildert wurde; dieselbe verlief unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure und Rotfärben der Flüssigkeit. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine dunkelrote zähe Masse. Diese wurde mit Aether, um nicht angegriffenen Naphtolaether zu entfernen, und mit Wasser, um gebildetes Selendioxyd zu beseitigen, ausgewaschen. Es gelang weder durch Auflösen der Substanz in Chloroform noch in Methyl-oder Aethylalcohol eine krystallinische Verbindung aus der siegellackartigen Masse zu erhalten.

Nach vielen und zeitraubenden Versuchen gelangte ich zu folgendem Verfahren, welches, wenn auch nicht Krystalle, so doch eine feste krystallinische Verbindung ergab.

3 gr des zähen Reaktionsproduktes wurden in einer starken Flasche (50 gr zu ungefähr 25 gr Aether gegeben und die gut verkorkte zugebundene Flasche in einen Kochtopf mit Wasser gebracht. Alsdann wurde das Wasser zum Kochen erhitzt. Hierbei dehnte sich der Aether stark aus und verursachte infolgedessen eine erhöhte Spannung im Glasgefäss, wodurch eine grössere Molekularbewegung bedingt wird. Nachdem die Flasche verkorkt noch einige Tage gestanden hatte, zeigte sich am Boden derselben eine rotgelbe feste Masse. Diese hinterliess in Chloroform gelöst eine hellgelbe krystallinisch scheinende Substanz, den Seleno-α-Naphtholmethylaether.

Analysen:

I. 0,2021 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,4952 gr CO_2 und 0,0900 gr H_2O; entsprechend 0,13505 gr C und 0,010 gr H.

Berechnet:	Gefunden:
C $^0/_0$ = 67,18	66,82
H $^0/_0$ = 4,58	4,95

Der Seleno-α-Naphtolmethylaether löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Methyl- und Aethyl-Alcohol und schmilzt bei 138 °.

Leitet man in eine Lösung dieses Esters in Chloroform trockenes Chlorgas, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelbrot. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt eine rote dickflüssige Masse, die bald frei von Chlor wird und nur Chlor suspendiert enthielt.

Auch Brom und Jod können nicht addiert werden.

B. Selenylchlorid und α-Naphtolaethylester.

Selenylchlorid wirkt auf den Aethylaether ebenso leicht ein, wie auf den Methylaether.

Zu 2 Molekülen des mit Aether verdünnten α-Naptolaethylaethers wurde vorsichtig 1 Molekül Selenylchlorid gegeben. Es trat sofort Reaktion ein. Die Flüssigkeit färbte sich gelbrot, dann rot unter steter Entwicklung von Salzsäure. Da die Reaktion beim Verdunsten des Aethers heftiger

wurde, wurde dreimal Aether nachgefüllt. Nach Beendigung der Reaktion wurde eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt und der Aether verdunstet. Es hinterblieb eine rote feste Masse, die mit Aether und Wasser tüchtig ausgewaschen und in Chloroform gelöst wurde.

Um zu schönen Krystallen zu gelangen, giebt man, wie oben angegeben 1 Molekül Selenylchlorid zu 2 Molekülen mit Aether verdünntem Naphtolaether und überlässt das Ganze unter Ersatz des verdunsteten Aethers eine Zeit lang sich selbst. Nach ungefähr 10—12 Tagen scheiden sich gelbe Nadeln aus, die bald den ganzen Boden des Gefässes als Krystallconglommerat überziehen. Nach Abwaschen mit wässrigem Aether erhält man die Verbindung

$$\alpha \text{ Se} = (C_{10}H_6\ OC_2H_5)_2 \text{ rein.}$$

Analysen:

I. 0,1170 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,2963 gr CO_2 und 0,0634 gr H_2O; entsprechend 0,0808 gr C und 0,00704 gr H.

II. 0,1421 gr gaben 0,3575 gr CO_2 und 0,0693 gr H_2O; entsprechend 0,0975 gr C und 0,0077 gr H.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	% = 68,40	69,0	68,61
H	% = 5,22	6,01	5,42

Der Seleno-α-Naphtolaethylaether bildet kleine citronengelbe Nädelchen, die bei 149 ° schmelzen und sich leicht in Chloroform, schwerer in Alcohol lösen.

C. Selenylchlorid und β-Naphtolmethylaether.

$$\beta\,Se = (C_{10}H_6OCH_3)_2.$$

Selenylchlorid wirkt auf die ätherische Lösung des β-Naphtolmethylaethers ebenso ein, wie auf die α-Naphtolaether. Die Verhältnisse waren dieselben wie bei den vorgenannten Versuchen.

2 Moleküle β-Naphtolmethylaether wurden in Aether gelöst und dazu unter Umschütteln tropfenweise 1 Molekül Selenylchlorid gegeben. Die Reaktion verlief ziemlich heftig, unter Entwicklung von Salzsäure färbte sich die Flüssigkeit rot. Nach Verdunsten des Aethers zeigte sich eine rote bröckliche Masse, die hie und da weisse Punkte enthielt. Diese wurde mit Aether und Wasser tüchtig ausgewaschen, auf Tonplatten getrocknet und in Benzol gelöst. Nach dreimaligem Lösen in Benzol hinterblieb der Seleno-β-Naphtolaethylaether in kleinen weissen Blättchen.

Diese Verbindung lässt sich auch in schönen derben weissen Nadeln darstellen, wenn man nach Zusammenbringen der Ingredienzien den Aether nicht verdunsten lässt, sondern die Lösung

in einem mit Watte verschlossenen Kolben längere Zeit stehen lässt und ab und zu Aether nachfüllt. Nach ungefähr 8 Tagen trübt sich die Flüssigkeit und nach 10 Tagen scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, die mit wässrigem Aether gewaschen analysenrein werden.

Analysen:

I. 0,1632 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,4022 gr CO_2 und 0,0693 gr H_2O; entsprechend 0,1097 gr C und 0,0077 gr H.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 67,18	67,22
H % — 4,58	4,72

Der Seleno-β-Naphtolmethylaether schmilzt bei 162° und löst sich leicht in Benzol, weniger leicht in Chloroform und Alcohol.

D. Selenylchlorid und β-Naphtolaethylaether.

Versetzt man 2 Moleküle β-Naphtolaethylaether, in Aether gelöst, mit 1 Molekül Selenylchlorid, so erfolgt Reaktion wie oben angegeben.

Da bei den vorgenannten Versuchen durch langes Stehen des Reaktionsgemisches gut ausgebildete Krystalle erhalten wurden, so wurde hier genau so verfahren. Schon nach einigen Tagen schieden sich weisse Nadeln aus und nach vierzehn-

tägigem Stehen hatte sich eine beträchtliche Krystallmasse am Boden des Gefässes angesetzt. Nach dem Abfiltrieren wurden die Krystalle mit wässrigem Aether tüchtig ausgewaschen, und nach dem Trocknen hinterblieben blendend weisse Krystallnadeln.

Die Analyse ergab die Verbindung

$$\beta\ \text{Se} = (C_{10}H_6OC_2H_5)_2.$$

Analyse.

0,1882 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,4734 gr CO_2 und 0,0950 gr H_2O; entsprechend 0,1291 gr C und 0,01055 gr H.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 68,40	68,59
H % = 5,22	5,60

Der Seleno-β-Naphtolaethylaether bildet rein weisse Nadeln, schmilzt bei 176 °, löst sich in Chloroform, schwerer in Alcohol und ist in Wasser unlöslich.

Einwirkung von Chlor und Oxydationsmitteln auf die Selenverbindungen der Naphtholaether.

Während die Darstellung der Dichlorverbindungen bei den Phenolaethern durch Einleiten von Chlor und chloroformige Lösungen der Selenover-

bindungen glatt von Statten ging, war es bei den Naphtolaethern trotz wiederholter Versuche nicht möglich, Dichlorverbindungen zu erhalten.

Auch durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure und Kaliumpermanganat, konnte das Selen in den Naphtolaetherverbindungen nicht oxydiert werden.

III.

Einwirkung von Selenylchlorid auf Phenol, Resorcin und β-Naphtol.

Nachdem die Einwirkung von Selenylchlorid auf die Phenol- und Naphtol-Aether erkannt war, lag es nahe, auch die Reaktion dieses Oxychlorides auf die Muttersubstanzen der obigen Aether, das Phenol und Naphtol, zu untersuchen.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenole ist zuerst von *Tassinari**) untersucht. Es entstehen nach ihm nicht, wie erwartet, nach der einfachen Gleichung:

$$2C_6H_5OH + SOCl_2 = 2HCl + SO(C_6H_4OH)_2,$$

Thionylverbindungen, sondern in complexer Reaktion entstehen neben harzigen, Chlor und Schwefel enthaltenden Körpern Dioxythiobenzole, meist sehr hoch schmelzende Produkte. Später haben *Kraft* und *Tassinari* gezeigt, dass bei dieser Reaktion Thioverbindungen**) entstehen. Das Thionylchlorid wirkt hierbei so, als ob es entsprechend der Gleichung

$$2\,SOCl_2 = SO_2 + SCl_2 + Cl_2$$

neben Bildung von Schwefeldioxyd und Chlor in

*) Berichte der deutsch. chem. Ges. 1890 3. 490.

**) Vergleiche Voswinkel, Pharm. Zeit. 1895. No. 29.

Schwefeldichlorid zerfällt und letzteres durch Reaktion mit den Phenolen die Thioverbindungen erzeugt.

$$SCl_2 + C_6H_5OH = S(C_6H_4OH)_2 + 2H\,Cl.$$

Haegele stellte durch Einwirken von Thionylchlorid auf Phenolnatrium den Schwefligsäurephenolester $SO(OC_6H_5)_2$, jedoch nicht in reinem Zustande, her.

Über das Verhalten des Selenylchlorids gegen Phenole fehlt bis jetzt jede Angabe. Da dieses Chlorid sich jedoch vielfach dem Thionylchlorid ähnlich verhielt, so waren auch hier analoge Produkte zu erwarten. Es ergab sich, dass Oxyselenobenzole entstehen und dass diese bis auf das Seleno-β-naphtol unkrystallisierte, meist braun gefärbte, harzige Massen darstellen.

A. Selenylchlorid und Phenol.

Selenooxybenzol $Se = (C_6H_4OH)_2$.

Zu 2 Molekülen in Aether gelöstem Phenol wurde 1 Molekül Selenylchlorid gegeben. Sofort entwickelte sich Salzsäure und die Lösung färbte sich rot. Zur Unterstützung der Reaktion wurde auf dem Wasserbade erwärmt, und nachdem die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte, der Aether verdunstet. Giebt die Masse noch eine Chlorreaktion, so giebt man abermals Aether zu und erwärmt. Es hinterblieb so eine dickflüssige rote Schmiere, die mit viel Wasser ausgewaschen eine rotbraune zähflüssige Masse bildete, welche in

Alcohol gelöst und filtriert wurde. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb eine durchsichtige, zähe, rotbraune Masse, die im evakuierten Exsiccator einige Tage getrocknet, bröcklich gelb wurde, aber an der Luft bald die ehemalige Consistenz wieder annahm. Trotz dieser unangenehmen physikalischen Eigenschaften, gab die Analyse richtige Resultate.

I. 0,1109 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,2203 gr CO_2 und 0,0399 gr H_2O; entsprechend 0,06008 gr C und 0,00443 gr H.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 54,34	54,17
H % = 3,77	3,99

Das Selenooxybenzol stellt eine gelbrote, durchsichtige Masse dar, löst sich leicht in Alcohol, Chloroform, Kali- oder Natronlauge und in Ammoniak.

Da bei den Selenonaphtolaethern die Ausbildung schöner Krystalle oder fester Verbindungen durch längeres Stehenlassen des Reaktionsgemisches bewirkt wurde, verfuhr ich hier ebenso.

Nach 12- bis 14tägigem Stehen eines Gemisches von 1 Molekül Selenylchlorid und 2 Molekülen Phenol in Aether setzten sich kleine weisse Pünktchen an den Wandungen des Gefässes an, die sich von Tag zu Tag vermehrten und nach einiger Zeit gleich einer dünnen Kruste die Glaswand überzogen. Der Aether wurde abgegossen, die Substanz mit Wasser gewaschen und in Alcohol gelöst. Nach

dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb eine weisse, körnige Masse, die bei 207 ° schmolz. Dieselbe konnte nicht das reine Selenooxybenzol darstellen, da sie chlorhaltig war. Auch ergab eine Verbrennung abweichende Zahlen.

Analyse:

0,1516 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3101 gr CO_2 und 0,0613 gr H_2O; entsprechend 0,08457 gr C und 0,00681 gr H.

Berechnet für $(C_6H_4OH)_2Se$:	Gefunden:
C % = 54,34	55,78
H % = 3,77	4,49

Da eine zu geringe Menge der Verbindung vorlag, konnte sie nicht weiter untersucht werden.

B. Selenylchlorid und Resorcin.

Anders, wie bei den vorgenannten Versuchen, vollzieht sich die Reaktion zwischen Selenylchlorid und Resorcin. Hier entsteht, wie die Analysen zeigen, keine Seleno- sondern eine Selenylverbindung.

Zu 2 Molekülen in viel Aether gelöstem Resorcin wurde tropfenweise 1 Molekül Selenylchlorid gegeben. Auf Zusatz eines jeden Tropfens trat heftige Reaktion ein unter Entweichen von Salzsäure. Nachdem ungefähr 10 Tropfen Selenylchlorid zugefügt waren, schied sich ein geronnenem Eiweiss ähnlicher Niederschlag aus, der sich all-

mälig vermehrte. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Aether abgegossen und der Rückstand mit viel wässrigem Aether gewaschen. Zur vollkommenen Reinigung wurde die Substanz in Natronlauge gelöst und filtrirt. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure schied sich ein voluminöser weisser, flockiger Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und in Alcohol gelöst wurde. Die alkoholische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Alcohols eine feste rotbraune Masse, die gleich einer Glasur die Schale bedeckte. Abgelöst und einige Tage getrocknet, stellt das Selenylresorcin eine glänzende rotbraune Masse dar und schmilzt zwischen 170—173 °.

Analysen:

I. 0,2726 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,4597 gr CO_2 und 0,0856 gr H_2O; entsprechend 0,12537 gr C und 0,00951 gr H.

II. 0,2537 gr gaben 0,4251 gr CO_2 und 0,11593 gr H_2O; entsprechend 0,0821 gr C und 0,01083 gr H.

III. 0,2115 gr gaben 0,3525 gr CO_2 und 0,0731 gr H_2O; entsprechend 0,096136 gr C und 0,008122 gr H.

IV. 0,2005 gr gaben 0,3364 gr CO_2 und 0,0739 H_2O; entsprechend 0,091744 gr C und 0,00814 gr H.

Berechnet für	Gefunden:			
$SeO(C_6H_3(OH)_2)_2$:	I.	II.	III.	IV.
C % = 46,00	45,99	45,69	45,45	45,75
H % = 3,19	3,49	4,26	3,84	4,06

Das Selenylresorcin löst sich leicht in Alcohol, Natron- oder Kalilauge und Ammoniak, mit Wasser gekocht bildet sich eine gallertartige rosafarbene Masse.

C. Selenylchlorid und β-Naphtol.

Seleno-β-Naphtol $\beta\ Se = (C_{10}H_6OH_2)$.

Auf β-Naphtol wirkt Selenylchlorid wie auf die Aether des β-Naphtols.

2 Moleküle β-Naphtol wurden in Aether gelöst und hierzu 1 Molekül Selenylchlorid gegeben. Die Reaktion trat sofort ein. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine feuchte, sauer reagierende, schwarze Masse, die leicht mit Wasser vom gebildeten Selendioxyd befreit werden konnte. Das nicht angegriffene β-Naphtol wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die bleibende, feste, schwarze Masse wurde in Alcohol gelöst und filtrirt. Aus dem Filtrat schieden sich kleine, rotglänzende Blättchen aus, welche das Seleno-β-Naphtol waren.

Zu demselben Ziel gelangt man, indem man die Mischung von Selenylchlorid und β-Naphtol in Aether längere Zeit ruhig stehen lässt.

Analyse:

0,1986 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,4819 gr CO_2 und 0,0774 gr H_2O; entsprechend 0,13142 gr C und 0,00882 gr H.

Berechnet:	Gefunden:
C $^0/_0$ = 65,75	66,17
H $^0/_0$ = 3,83	4,33

Das Seleno-β-Naphtol löst sich in Kali- oder Natronlauge, schwerer in Alcohol und schmilzt bei 186 ^{0}.

IV.

Einwirkung von Selentetrachlorid auf Aceton und Acetophenon.

*Loth**) fand, dass Thionylchlorid auf Aceton und Acetophenon sehr heftig einwirkt, unter Entweichen von Salzsäure und Schwefeldioxyd und Condensierung des Acetons zu Mesityloxyd, ohne charakteristische Schwefelverbindungen zu erhalten.

Beim Einwirken von Selentetrachlorid auf Aceton und Acetophenon wurden charakteristische selenhaltige Verbindungen erhalten, die im Nachfolgenden beschrieben sind.

Früher von *G. Hofmann* dargestellte selenhaltige Derivate des Acetons, das Selencyanaceton- $CH_3CO\,CH_2\,Se\,CN$ und das Selencyanacetophenon $C_6H_5CO\,CH_2\,Se\,CN$ habe ich schon in der Einleitung angeführt.

A. Selentetrachlorid und Aceton.

Dichlorselenoaceton $(CH_3CO\,CH_2)_2SeCl_2$.

Verdünnt man 2 Moleküle Aceton mit viel Aether und giebt in kleinen Portionen 1 Molekül Selentetrachlorid hinzu, so färbt sich, unter stürmischer Entwicklung von Salzsäure, die Flüssigkeit wenig

*) Dissert. Rostock 1894.

gelb. Um die Reaktion zu beschleunigen, erwärmt man etwas auf dem Wasserbade. Nachdem das zugefügte Selentetrachlorid gelöst ist, beginnt die Lösung sich zu trüben und kurze Zeit darauf ist sie zu einem Krystallbrei erstarrt. Man filtriert ab und wäscht die weissen Krystallnadeln mit wässrigem Aether aus. Nach dem Trocknen wurde die Verbindung sofort analysiert.

Analysen:

I. 0,2385 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,2430 gr CO_2 und 0,0873 gr H_2O; entsprechend 0,06627 gr C und 0,0097 gr H.

I. 0,2742 gr gaben 0,3020 gr Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
C $^0/_0$ = 27,27	27,78
H $^0/_0$ = 3,79	4,07
Cl $^0/_0$ = 26,89	27,24

Das Dichlorselenoaceton bildet weisse Nadeln, die bei 82 ^{0} schmelzen und die Schleimhäute stark reizen. Schon nach einem Tage färbt es sich rot und wandelt sich dann schnell in eine zähe rotbraune Masse um. Mit Wasser gekocht, löst sich dasselbe auf und es scheidet sich bald Selen aus; ebenso wirken Natronlauge und Salzsäure. In Alcohol ist das Dichlorselenoaceton leicht löslich, wenig in Aether. Aus Lösungen krystallisiert es nicht aus, sondern zersetzt sich.

B. Selentetrachlorid und Acetophenon.

Dichlorselenoacetophenon $(C_6H_5COCH_2)_2SeCl_2$.

Giebt man zu 2 Molekülen mit Aether verdünntem Acetophenon 1 Molekül Selentetrachlorid, so geht die Reaktion wie oben angegeben vor sich. Wenn die Salzsäureentwicklung träge wird, so erwärmt man etwas. Nach ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunde scheiden sich kleine Nädelchen aus, die sich auf dem Boden des Gefässes ansammeln. Filtriert man nun den Aether ab und wäscht mit wässrigem Aether aus, so erhält man vollkommen weisse Krystalle, die bei 123 ^{0} schmelzen.

Analysen:

I. 0,1877 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3382 gr CO_2 und 0,0670 gr H_2O; entsprechend 0,092236 gr C und 0,00744 gr H.

I. 0,1595 gr gaben 0,1197 gr AgCl.

Berechnet:		Gefunden:
C $^0/_0$	= 49,48	49,14
H $^0/_0$	= 3,61	3,96
Cl $^0/_0$	= 18,29	18,56

Das Dichlorselenoacetophenon bildet weisse Nädelchen, löst sich leicht in Alcohol, wenig in Aether und Wasser. Aus einer alcoholischen Lösung krystallisiert nur ein Teil aus neben ausgeschiedenem Selen. Mit Natronlauge gekocht bildet sich eine gelbe schmierige Masse, mit Salzsäure gekocht scheidet sich Selen aus.

Einwirkung von Hydroxylamin u. Phenylhydrazin auf die vorgenannten Dichlorselenketone.

Durch Behandeln beider Ketonverbindungen mit Hydroxylamin konnte kein Derivat (Oxim) erhalten werden. Ähnlich schlugen die Versuche fehl, Hydrazone herzustellen. Auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin zu einer Lösung von Dichlorselenoacetophenon schied sich eine gelbrote, schmierige Masse aus, aus der keine Verbindung isoliert werden konnte.

Um nachzuweisen, ob das Selen im Dichlorselenoacetophenon an den Kohlenstoff der Methyl- oder Phenylgruppe gebunden ist, liess ich Selentetrachlorid auf Benzophenon in oben angegebenem Verhältnis einwirken. Es entwickelte sich hierbei zwar Salzsäure, doch konnte kein selenhaltiges Derivat des Benzophenons unter denselben Bedingungen, wie dies beim Acetophenon gelungen war, isoliert werden; demnach ist wahrscheinlich in dem Dichlorselenoacetophenon das Selen in den aliphatischen Rest eingetreten.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock angefertigt.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zuteil werden liess.

Franz Kunckell.